

6/9
DIALOG File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007602758

WPI Acc No: 1988-236690/198834

XRAM Acc No: C88-105849

Rubber compsn. contg. silicone and organic rubbers - used for oil seal or rubber hose

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS); TOSHIBA SILICONE KK (TSIL)

Inventor: FUNABASHI Y; MATSUMOTO M; TAKASHIMA M; TAKEDA K; TAKEMURA Y; UMEDA I; WATANABE J; ZAMA Y

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 279414	A	19880824	EP 88102245	A	19880216	198834 B
JP 1103636	A	19890420	JP 8832390	A	19880215	198922
US 5010137	A	19910423	US 88156118	A	19881216	199120
EP 279414	B1	19940504	EP 88102245	A	19880216	199418
DE 3889350	G	19940609	DE 3889350	A	19880216	199424
			EP 88102245	A	19880216	
CA 1336928	C	19950905	CA 558998	A	19880216	199542
JP 95116325	B2	19951213	JP 8832390	A	19880215	199603

Priority Applications (No Type Date): JP 87177323 A 19870717; JP 8731401 A 19870216

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...9051; DE 3314355; GB 2019417; JP 55007814; JP 56076441; JP 60195149; No-SR.Pub; US 3288879; WO 8702996

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 279414	A	E	39		
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
EP 279414	B1	E	39	C08L-083/07	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
DE 3889350	G			C08L-083/07	Based on patent EP 279414
JP 95116325	B2		19	C08L-021/00	Based on patent JP 1103636
CA 1336928	C			C08L-083/05	

Abstract (Basic): EP 279414 A

A rubber compsn. is obtd. by compounding then hydrolysilylating with shear deformation, (B) 0.005-50 pts. wt. polyorganohydrogensiloxane and (C) 0.00001-1 pts. wt. transition metal (gp. VIII) cpd., with (A) 100 pts. wt. rubber-forming polymer comprising: (I) 3-70 wt.% polyorganosiloxane of formula $\text{R}_a\text{SiO}_{4-a/2}$ having polymn. degree 500-10000; and (II) 30-97 wt.% organic rubber. (R = (un)substd. monovalent gp. (0.02-10 mole% = vinyl); a = 1.900-2.004). Also claimed is the crosslinkable rubber compsn. obtd. by inclusion of crosslinking agent for (II).

Organic rubber (II) has Mooney viscosity (ML1+4, 100 deg. C) 10-200, pref. 20-150, and is selected from ethylene-alpha-olefin; acrylonitrile-butadiene; fluoro-; epichlorhydrin; chlorosulphonated polyethylene; and most pref. acrylic rubber (provides oil and heat resistance).

USE/ADVANTAGE - Combination of silicone and org. rubbers produces elastomer with excellent mech. strength, oil, heat and low-temp. resistance; and roll-processability. Oil seal and rubber hose can be produced from the crosslinkable compsn..

0/0

Abstract (Equivalent): EP 279414 B

A rubber composition obtained by compounding (B) from 0.005 to 50 parts by weight of a polyorganohydrogensiloxane and (C) from 0.00001 to 1 part by weight of a compound of a transition metal belonging to the group VIII of the Periodic Table of the elements with (A) 100 parts by weight of a rubber-forming polymer mainly comprising (I), a polyorganosiloxane represented by the formula: wherein R represents a substituted or unsubstituted monovalent organic group, 0.02 to 10 mole% of which being a vinyl group and a represents a number of from 1.900 to 2.004, and having a polymerisation degree of from 500 to 10,000 and (II) an organic rubber, and subjecting the resulting compound to hydrosilylation while effecting shear deformation, wherein the mixing ratio of (I) and (II) is 3:97 to 70:30 by weight, based on the total of (I) and (II).

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5010137 A

Rubber compsn. is prep'd. by compounding B) 0.005-50 wt. parts polyorganohydrogensiloxane and C) 0.00001-1 wt. part group VIII transition metal cpd. with A) 100 wt. parts rubber-forming polymer comprising: (I) 3-70 wt.% polyorganosiloxane $RaSiO(4-a)/2$ where R = (un)subst'd. monovalent org. gp., 0.02-10 mol.% of which being a vinyl gp.; and a = 1.900-2.004, and having a polymerisation degree of 500-10000 and (II) 30-97 wt.% organic rubber offer than (I). Resulting compsn. is to hydrosilylated while effecting shear deformation. Compsn. further comprises a different crosslinking agent for the organic rubber, in addn. to (B), subsequently added. Pref. the organic rubber has a Mooney viscosity (MLP+4, 100 deg.C) of from 10-200. The organic rubber is pref. selected from acrylic rubber, ethylene-alpha-olefin rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, fluorinated hydrocarbon rubber, epichlorohydrin rubber, and a chlorosulphonated PE esp. acrylic rubber. C) is pref. a Pt cpd. USE/ADVANTAGE - The rubber compsn. has good roll processing properties, mechanical strength, heat resistance, and low-temp.

property and is suitable as oil seal and rubber hose. (14pp)

Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; CONTAIN; SILICONE; ORGANIC; RUBBER; OIL; SEAL; RUBBER; HOSE

Derwent Class: A12; A26

International Patent Class (Main): C08L-021/00; C08L-083/05; C08L-083/07

International Patent Class (Additional): C08L-009/00; F16J-015/10;

F16L-011/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00B; A06-A00E2; A07-A03; A10-E22A; A12-H02; A12-H08

Plasdoc Codes (KS): 0009 0037 0205 0211 0218 0129 0183 0226 1306 2016 2020

2194 2198 2211 2217 2218 2285 2293 2299 2301 2302 2315 2318 2333 2336

2378 2493 2507 2534 2560 3249 2572 2585 2600 2608 2614 2617 2622 2629

2635 2670 2746 0234 3151 0241 0376 3170 1095 0210 0941 0942 0013 0209

1279 1595 1596 0203 0239 2004 0207 3152 0495 3020 0544 1172 1282 3153

0250

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 032 034 040 041 046 047 05- 07- 075 08- 10- 15- 19& 229 231
266 267 27& 299 307 308 310 311 314 316 331 332 341 351 353 359 38-
392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533 534 536
541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 58& 583 589 623 625
629 674 721 726

002 014 02& 032 034 040 05- 07- 072 074 075 076 08- 10- 117 122 15- 19&

229 231 266 267 27& 299 307 308 310 311 314 316 331 332 341 351 353
 359 38- 392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533
 534 536 541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 583 589 623
 625 629 674 721 726
 003 014 02& 032 034 040 05- 062 064 07- 075 08- 10- 15- 19& 229 231 266
 267 299 307 308 310 311 314 316 331 332 341 351 353 359 38- 392 394
 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533 534 536 541 546
 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 583 589 623 625 629 674 688
 721 726
 004 014 02& 028 032 034 040 05- 062 063 07- 075 08- 10- 147 15- 19& 199
 229 231 266 267 299 307 308 310 311 314 316 331 332 336 341 351 353
 359 38- 392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533
 534 536 541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 583 589 623
 625 629 674 688 720 721 726
 005 014 02& 032 040 041 046 047 05- 062 063 07- 075 08- 10- 15- 19& 229
 231 242 266 267 299 307 308 310 311 314 316 331 332 341 351 353 359
 38- 392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533 534
 536 541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 583 589 623 625
 629 674 688 721 726
 006 014 02& 032 034 040 05- 062 063 07- 074 075 076 08- 081 083 10- 130
 133 15- 19& 226 229 231 266 267 27& 299 307 308 310 311 314 316 331
 332 341 351 353 359 38- 392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504
 51& 512 532 533 534 536 541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573
 575 583 589 59& 623 625 629 674 721 726
 007 014 02& 032 034 040 041 046 047 05- 050 07- 075 08- 10- 15- 19& 229
 231 266 267 27& 299 307 308 310 311 314 316 331 332 341 351 353 359
 38- 392 394 395 398 42- 427 437 473 48- 489 504 51& 512 532 533 534
 536 541 546 548 551 552 553 556 560 561 567 573 575 58& 583 589 623
 625 629 674 721 726

Derwent Registry Numbers: 0122-U; 0271-U; 1520-U; 1694-U; 1725-U; 1998-U;
 5085-U; 5121-U

⑫ 公開特許公報(A)

平1-103636

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月20日

C 08 L 21/00
9/02
83/05

LBM

6770-4J

※
審査請求 未請求 請求項の数 9 (全19頁)

⑭ 発明の名称 ゴム組成物、架橋可能なゴム組成物、オイルシールおよびゴムホース

⑮ 特 願 昭63-32390

⑯ 出 願 昭63(1988)2月15日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)2月16日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-31401

⑳ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉒ 出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

㉓ 代 理 人 弁理士 白井 重隆
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム組成物、架橋可能なゴム組成物、オイルシールおよびゴムホース

2. 特許請求の範囲

(1) 平均組成式 $R_x SiO_{4-x}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の有機基であり、Rのうち0.02～10モル%はビニル基、xは1.900～2.004の数である)で表され、かつ重合度が500～10,000のポリオルガノシロキサン(Ⅰ)3～70重量%と、有機ゴム(Ⅱ)97～30重量%を主成分とするゴム形成性ポリマー(A)100重量部に対して、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B)0.005～50重量部、および周期律表第Ⅷ族の遷移金属化合物(C)0.00001～1重量部を配合し、該配合物に剪断変形を与えながらヒドロシリル化反応をさせて得られるゴム組成物。

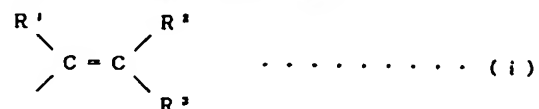
(2) 有機ゴム(Ⅱ)のムーニー粘度(M_{L1+10}、100℃)が、10～200である請求項1記載

のゴム組成物。

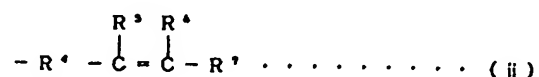
(3) 有機ゴム(Ⅱ)が、アクリルゴム、エチレン-α-オレフィン系ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンの群から選ばれる少なくとも1種のゴムである請求項1記載のゴム組成物。

(4) 有機ゴム(Ⅱ)がアクリルゴムである請求項1記載のゴム組成物。

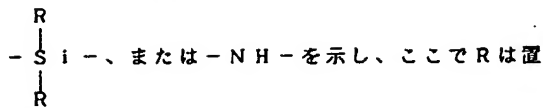
(5) 有機ゴム(Ⅱ)が、エポキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、または一般式(i)



(式中、R¹～R³は、水素原子、または1～2価の有機基である)で表される架橋基を有するアクリルゴム(Ⅱ-a)50～95重量%と、一般式(ii)



(式中、R⁴ はメチレン基、-O-、-S-



はそれぞれ独立に水素原子、または1~3個の有機基であり、R⁵ ~ R⁷ のうち2~3個は水素原子である) で表される架橋基を有するアクリルゴム(II-b) 50~5重量%(ただし、(II-a) + (II-b) = 100重量%) からなる請求項1記載のゴム組成物。

(6) 遷移金属化合物(C) が白金化合物である請求項1記載のゴム組成物。

(7) 請求項1記載のゴム組成物に、有機ゴム(II) の架橋剤を配合した架橋可能なゴム組成物。

(8) 請求項7記載の架橋可能なゴム組成物から得られるオイルシール。

(9) 請求項7記載の架橋可能なゴム組成物から得られるゴムホース。

3. 発明の詳細な説明

そのため、従来よりシリコンゴムと有機ゴムの優れた特徴を兼ね備えたゴム組成物を得べく、両者を混合してなるゴム組成物について様々な検討が重ねられてきた。例えば、両者を単に機械的に混合したもの(特開昭54-41957号公報、同55-139604号公報、同56-76444号公報)、ポリオルガノシロキサンを有機ゴムの-C=C-二重結合と結合させるようにしたもの(特開昭54-157149号公報、特公昭55-15497号公報、特開昭55-31817号公報、同56-76440号公報、同56-76441号公報)が提案されている。

しかしながら、実際には、シリコンゴムと有機ゴム、特に極性基を有する耐油性ゴムとは、親和性が乏しいため両者を混練りして均一な混合物を得ることが困難である。

また、本来、共加硫しない成分同士によるブレンド混合物では、各々のゴム特性が優れているにもかかわらず加硫により得られる物性は、はなはだ不十分なものであり、両者の特徴を引き出すま

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリオルガノシロキサンと有機ゴムとからなるゴム形成性ポリマーに、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよび遷移金属化合物を配合したゴム組成物、これから得られるオイルシールおよびゴムホースに関し、さらに詳細には前記ゴム形成性ポリマーに、水素-ケイ素結合を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを添加し、周期律表第Ⅷ族の遷移金属化合物を触媒として加え、剪断変形を与えながらヒドロシリル化反応をさせた、ロール作業性、機械的強度、耐熱性、耐寒性に優れたゴム組成物、これから得られるオイルシールおよびゴムホースに関する。

(従来の技術)

従来、シリコンゴムは、耐熱性、耐候性、難燃性などに優れているという特徴を有する反面、一般の有機ゴム、すなわち主として炭素により形成されている合成ゴムに比較して破壊強度、耐水性、ガス透過防止性に劣るという欠点を有している。

でに至っていないのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、前記従来技術の技術的課題を背景になされたもので、シリコンゴムと有機ゴムとのミクロ的な分散性を著しく改善し、未加硫ゴム組成物が相分離を起こさず、ロール作業性、機械的強度、耐熱性、耐寒性、耐油性に優れた組成物、これから得られるオイルシールおよびゴムホースを提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、平均組成式 $\text{R}_a\text{SiO}_{4-a}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の有機基であり、Rのうち0.02~10モル%はビニル基、aは1.900~2.004の数である) で表され、かつ重合度が500~10,000のポリオルガノシロキサン(I) 3~70重量%と、有機ゴム(II) 97~30重量%を主成分とするゴム形成性ポリマー(A) 100重量部に対して、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B) 0.005~50重量部、および周期律表第Ⅷ族の遷移金属

化合物(C) 0.00001~1重量部を配合し、該配合物に剪断変形を与えながらヒドロシリル化反応をさせて得られるゴム組成物(以下「ゴム組成物」という)を提供するものである。

また、本発明は、このゴム組成物に有機ゴム(II)の架橋剤を配合した架橋可能なゴム組成物(以下「架橋可能なゴム組成物」という)、該架橋可能なゴム組成物から得られるオイルシールおよびゴムホースを提供するものである。

本発明に使用される(A)成分中のポリオルガノシロキサン(I)は、前記平均組成式を有する、主として直鎖状のものであるが、その一部が分岐鎖状、三次元構造を形成していてもよく、また単独重合体、共重合体もしくはそれらの混合物であってもよい。

このポリオルガノシロキサン(I)の有する置換または非置換の1価の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらのハロゲン置換炭化水素基を挙げることができるが、分子中のケイ素原子

に直結する有機基の0.02~10モル%、好ましくは0.05~5モル%はビニル基であることが必要である。かかるビニル基の量が少なすぎると、後記するポリオルガノシロキサンとの反応(ヒドロシリル化反応)が充分でなく、これを用いて得られる組成物のロール作業性、機械的強度、耐熱性、耐寒性などの特性が悪化し、一方多すぎるとヒドロシリル化反応が急激に進むため、不均一な混練り状態となって前記組成物の物性に悪影響を及ぼし、好ましくない。

また、前記平均組成式中、aの値は1.900~2.004、好ましくは1.950~2.002であり、1.900未満では機械的強度、耐熱性などに優れず、一方2.004を超えると必要な重合度のポリオルガノシロキサンが得られない。

さらに、ポリオルガノシロキサン(I)の重合度は、500~10,000、好ましくは1,000~8,000であり、500未満では機械的強度などに優れず、一方10,000を超えるものは合成しにくい。

なお、ポリオルガノシロキサン(I)の分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていてもよい。

次に、本発明で使用される有機ゴム(II)としては、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、そのほかブチルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、エチレン-アクリルゴムなどを挙げることができる。

このうちでも、アクリルゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、エビクロルヒドリンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンが好ましく、中でもアクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エビクロルヒドリンゴム、フッ素ゴム

が耐油性の面で好ましい。さらに、耐油性、耐寒性、耐熱性などを兼ね備えたゴム組成物を得るには、アクリルゴムが好適である。

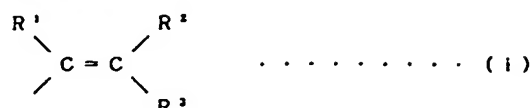
このアクリルゴムは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体、または該アルキルエステルを主成分とし、これに後述の架橋基を有する成分を共重合した共重合体を挙げることができる。

このうち、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの1種または2種以上を挙げることができる。

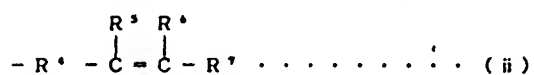
また、このアクリルゴム中には、アクリロニトリル、スチレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、イソプレン、クロロブレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸などの単量体の1種または2種以上を40重量%以下程度併用することも可能である。

このアクリルゴムは、好ましくは前記のように、

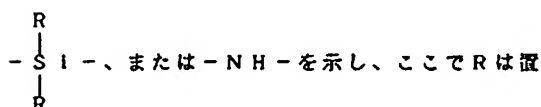
エポキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、または一般式 (i)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、水素原子、または1～2価の有機基である)で表される架橋基を有するアクリルゴム (II-a) と、一般式 (ii)



(式中、 R^4 はメチレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



はそれぞれ独立に水素原子、または1～3価の有機基であり、 $R^5 \sim R^7$ のうち2～3個は水素原子である)で表される架橋基を有するアクリルゴム (II-b) を含むものである。

これらのアクリルゴム (II-b) は、ポリオル

ガノシロキサン (I) あるいはポリオルガノハイドロジェンシロキサン (B) と反応する可能性があるアクリルゴムである。

ここで、アクリルゴム (II-a) の架橋基成分としては、ビニルクロルアセテート、アリルクロルアセテート、2-クロロエチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの1種または2種以上を挙げることができる。

また、アクリルゴム (II-b) の架橋基成分としては、ジシクロペンタジエン、ビニルアクリレート、アリルメタアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、p-ビニルフェニル (ジメチル) ビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルビニルシランなどを挙げることができる。

さらに、アクリルゴム (II-b) には、アクリルゴム (II-a) で使用される架橋基成分を含ん

でいてもよい。

これらのアクリルゴム (II-a)、あるいはアクリルゴム (II-b) に使用される架橋基成分は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの15重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは0.01～5重量%程度の範囲で使用される。

アクリルゴム (II-a) とアクリルゴム (II-b) の好ましい割合は、(II-a) 成分が50～95重量%、好ましくは60～90重量%、(II-b) 成分が50～5重量%、好ましくは40～10重量% (ただし、(II-a) + (II-b) = 100重量%) であり、(II-b) 成分が50重量%を超えると得られる組成物が過度の架橋物となりやすく加工上好ましくなく、一方 (II-a) 成分が95重量%を超えると耐寒性の改良効果が小さくなる。

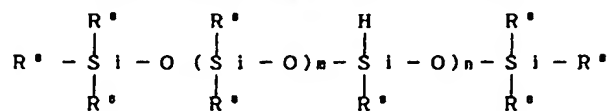
以上の有機ゴム (II) は、ポリオルガノシロキサン (I) との均一分散性、混練り作業性などの面からそのムーニー粘度 (ML₁₊₁₀、100℃)

が10～200、好ましくは20～150、さらに好ましくは30～100の範囲のものが好適であり、このような粘度の有機ゴム (II) を用いることにより、安定した品質および特性を有するゴム組成物を得ることができる。

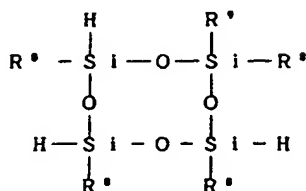
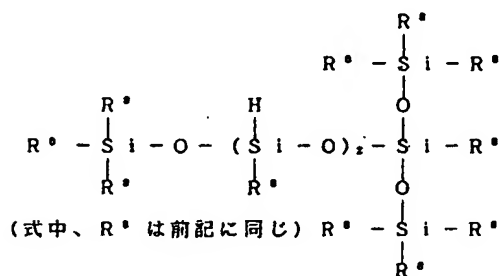
有機ゴム (II) のムーニー粘度が前記範囲外にあると、混練り作業性、分散性が悪くなり、加硫物の耐寒性、耐熱性などの品質特性を維持することが困難となる。

(A) 成分中のポリオルガノシロキサン (I) と有機ゴム (II) との混合比率は、重量比で3:97～70:30、好ましくは5:95～50:50の範囲であり、成分 (I) が少なすぎると後記するようにポリオルガノハイドロジェンシロキサン (B) を添加して周期律表第Ⅷ族の遷移金属化合物 (C) の存在下に剪断変形を与えつつ混練りしても、ヒドロシリル化反応が十分に生起せず、目的とする組成物が得られず、一方多すぎると過度の架橋物となり、加工性および機械的強度に支障をきたして好ましくない。

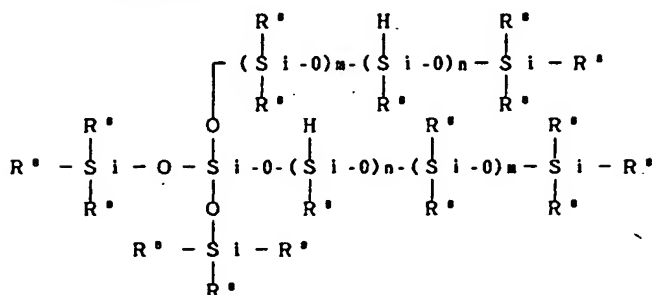
本発明に使用される分子中に水素-ケイ素結合を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B)の構造は特に制限はないが、ポリオルガノシロキサン(1)とヒドロシリル化反応を生じ、該(1)成分と架橋するためには、分子中に水素-ケイ素結合を少なくとも2個有するものが好ましく、例えば下記のを挙げるができる。



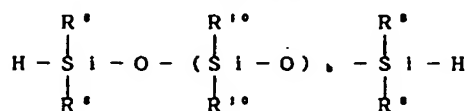
(式中、 R^* は炭素数1~18のアルキル基、 $m \geq 0$ 、 $n \geq 2$)、



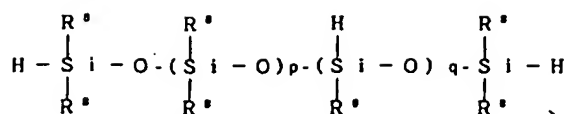
(式中、 R^* は前記に同じ、 R^* はブチル基またはフェニル基を示す)、



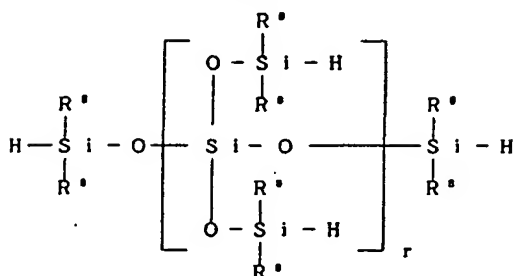
(式中、 R^* 、 m 、 n は、前記に同じ)、



(式中、 R^* は前記に同じ、 R^{**} はメチル基またはフェニル基を示し、 $b \geq 0$)



(式中、 R° は前記に同じ、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 1$)



(式中、 R° は前記に同じ、 $r \geq 4$)

本発明において使用されるポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B)の使用割合は、前記ポリオルガノシロキサン(I)と有機ゴム(II)を主成分とするゴム形成性ポリマー(A)100重量部に対して、通常、0.005~50重量部、好ましくは0.01~30重量部、さらに好ましくは0.02~20重量部であり、0.005重量部未満ではヒドロシリル化反応が不充分であり、

は10 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下である。

また、かかる網状高分子のトルエン不溶分は、ブリード防止および加工性改良の面から、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。

この遷移金属化合物(C)としては、ヒドロシリル化反応において触媒作用を示すものであれば特に制限はないが、例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 、 RuCl_2 、 IrCl_2 、 $(\text{(オレフィン)}\text{PtCl}_2)_2$ 、ビニル基含有ポリシロキサン-Pt錯体、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 L_2RhCl_2 、 L_2Ni (オレフィン)、 L_2Pd 、 L_2Pt 、 L_2NiCl_2 、 L_2PdCl_2 (ただし、 $\text{L}=\text{PPh}_3$ 、もしくは PR' 、ここで Ph はフェニル基、 R' はアルキル基を示す)を挙げることができる。その中でも、好ましくは白金化合物である。

かかる(C)成分の使用量は、ポリオルガノシロキサン(I)中のビニル基の含有量、ポリオル

一方50重量部を超えると得られる組成物の粘度低下を来し、強度低下に繋がり好ましくない。

本発明のゴム組成物は、前記ポリオルガノシロキサン(I)と有機ゴム(II)とを含有するゴム形成性ポリマー(A)に、前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B)と、後記する周期律表第Ⅷ族の遷移金属化合物(C)を配合してなり、(C)成分が触媒として作用し、(B)成分とポリオルガノシロキサン(I)とがヒドロシリル化反応してなるものである。

このヒドロシリル化反応により、(B)成分と(I)成分とが網状構造を形成し、かかる網状高分子と(II)成分とがミクロ的に絡み合うことにより安定な分散混合体を形成することが可能になる。このとき、かかる網状高分子と(II)成分の一部とが反応することが好ましい。このミクロ的な分散性の向上により、後述する本発明の種々の効果が得られるものである。

なお、かかる網状高分子の平均粒径は、20 μm 以下が耐寒性の点で好ましく、より好ましく

ガノハイドロジェンシロキサン(B)中に存在する水素-ケイ素結合の量によって異なるが、(A)成分100重量部に対して0.00001~1重量部、好ましくは0.0001~0.5重量部程度、白金化合物の場合には白金元素換算で好ましくは5~1,000ppm程度使用され、0.00001重量部未満ではヒドロシリル化反応が充分ではなく、得られる組成物のロール作業性、機械的強度、耐熱性、耐寒性などが充分でなく、一方1重量部を超えてもロール作業性のそれ以上の向上は達成されず、また機械的強度、耐熱性などが劣る。

本発明の組成物は、例えば①(A)成分中の(I)成分と(II)成分とを同時、または一方を先にバンバリーミキサー、ニーダー、あるいは二本ロールなどの混練り機器によりよく混練りして軟化させておいてから、(B)成分を添加・混練りし、最後に(C)成分を添加して混練りする方法、②(A)成分中の(I)成分と(II)成分および(B)成分を前記混練り機器によりあらかじめ

め混練りし、均一化してから(C)成分を混練りする方法、④(A)成分中の(Ⅱ)成分にあらかじめ充填剤を配合しておいてから他の成分を添加する方法、④あるいは(A)成分にあらかじめフェームドシリカ、湿式シリカのような補強性充填剤、さらには耐熱向上剤などのような添加剤を配合したものと(B)成分を前記混練り機器により混練りし、次いで(C)成分を添加混練りする方法など、各成分の添加方法、添加順序、混練り方法、混練り機器は、特に限定されるものではない。

なお、遷移金属化合物(C)は、通常、各種有機溶媒で希釈して添加、あるいは有機ゴム(Ⅱ)に希釈して添加する方法が挙げられるが、この添加する際の温度は、通常、10～200℃、好ましくは20～120℃である。

なお、本発明の組成物は、(A)～(C)成分を主成分とするが、これ以外に天然ゴム、合成ゴム(シリコンゴムを含む)に通常使用される従来公知の配合物を添加することができる。

すなわち、補強充填剤および増量剤としては、

着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤などを任意に配合できる。

以上の配合剤は、必要に応じて本発明のゴム組成物を製造する過程において添加されてもよいし、ゴム組成物製造後に、架橋可能なゴム組成物を作製する際に添加されてもよい。

これらの配合ゴム組成物は、ロール、パンパリーミキサーなどの通常の混練り機によって、有機ゴム(Ⅱ)の架橋剤などを添加混練りし、架橋可能なゴム組成物としたのち、成形、加硫を行うことができる。

本発明の架橋可能なゴム組成物を架橋するには、必要に応じて架橋促進剤、架橋助剤、促進助剤、架橋遅延剤などを併用してもよい。

また、架橋は、熱、電子線、紫外線、電磁波などのエネルギーを加えることにより行われる。

この架橋剤としては、通常、ゴムの加硫剤として使用される硫黄もしくはその誘導体または有機過酸化物、アルキルフェノール樹脂、さらにアン

例えばフェームドシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、カーボンブラック、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤を挙げることができる。

加工助剤としては、例えば金属酸化物、アミン類、脂肪酸とその誘導体；可塑剤としては、例えばポリジメチルシロキサンオイル、ジフェニルシランジオール、トリメチルシラノール、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体；軟化剤としては、例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、例えばフェニレンジアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類；耐熱剤としては例えば酸化鉄、酸化セリウム、水酸化カリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カリウム；そのほ

モニウムベンゾエートなどのいずれでもよく、さらには前記有機ゴム(Ⅱ)に含有される架橋基との反応性を有する官能基を2個以上有する多官能性架橋剤を挙げることができる。

架橋剤として使用される有機過酸化物としては、例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルパーベンゾエート、1, 1'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロルベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソプロチロニルなどであり、好ましくは2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブ

チルパーオキシ) - p - ジイソプロピルベンゼンである。

また、前記有機ゴム(II)に存在する架橋基との反応性を有する官能基を2個以上有する多官能性架橋剤としては、好ましくはアミノ基、イソシアネート基、マレイミド基、エポキシ基、ヒドロキシ基およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する多官能性架橋剤であり、ジアミン類、ポリアミン類、ジイソシアネート類、ポリイソシアネート類、マレイミド類、ジエポキシド類、ジオール類、ポリオール類、ビスフェノール類、ジカルボン酸類などの化合物を挙げることができる。

これらの化合物の具体例としては、例えばN, N' - フェニレンジマレイミド、ヘキサメチレンジアミン、2, 2 - ビス(4' - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパンなどが挙げられる。

さらに、有機ゴム(II)としてエポキシ基を導

入したエラストマーを使用した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸塩類もしくは有機カルボン酸アルカリ金属塩を使用することもできる。

さらに、有機ゴム(II)中にハロゲン基を導入したエラストマーを使用した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩もしくは有機カルボン酸アルカリ金属塩を使用することもできる。

架橋剤の添加量は、硫黄の場合、本発明のゴム組成物100重量部に対して、0.1~5重量部、好ましくは0.5~3重量部であり、前記有機過酸化物の場合、その添加量は、ゴム組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部であり、さらに多官能性架橋剤の場合、本発明のゴム組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

架橋剤の使用量が少なすぎるとゴム成分の架橋密度が低く、機械的強度、耐油性、耐クリープ性

が不十分となり、一方多すぎるとゴム成分の架橋密度が高くなりすぎ、得られる架橋可能なゴム組成物の加硫物の伸びが低下する。

なお、ゴム成分の架橋に際して、2官能性のビニルモノマーなどを架橋助剤として使用することもできる。

かかる架橋助剤としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、エチレングリコールジメタアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、p - キノンジオキシム、p,

p' - ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンジチオール、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスマレイミドなどである。

前記架橋可能なゴム組成物を架橋(加硫)するには、通常、80~200℃で数分間~3時間、20~200 kg/cm²の加圧下で一次加硫を行い、さらに必要に応じて80~200℃で1~48時間、二次加硫してゴム製品とする。

以上のように、本発明のゴム組成物は、時間が経過しても単にシリコンゴムと有機ゴムを混練りした場合に生じるような相分離が起こらない。

また、ロールによる架橋剤、架橋促進剤などの添加作業に際して、単にシリコンゴムと有機ゴムとの混合物(充填剤などの配合剤を添加したものを含む)では、ロール巻きつけに多大の時間を要するが、本発明のゴム組成物は、瞬時にロール巻きつけが可能であり、作業性の改善が顕著である。

また、本発明の架橋可能なゴム組成物を架橋

(加硫)したゴム弾性体は、優れた機械的強度を示し、耐熱性、耐寒性、耐油性に優れた特徴を有しており、一般工業、化学分野への利用が可能である。本発明の架橋可能なゴム組成物は、これより得られる架橋したゴム弾性体(加硫物)が前記のように優れた機械的強度を示し、かつ耐熱性、耐寒性、耐油性に優れていることから、特にオイルシール、ゴムホース用途に有用である。

本発明の架橋可能なゴム組成物がオイルシールあるいはゴムホース用途に使用される場合には、該ゴム組成物中のポリオルガノシロキサン(A)とポリオルガノハイドロジェンシロキサン(B)とからなる網状高分子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、この架橋可能なゴム組成物をゴムホースに用いる場合には、該ゴム組成物は、ゴムホースの内層および/または外層に使用される。

この場合、内層と外層との間の中間層に編組補強糸層を設けてもよく、あるいは該中間層として通常のゴム層を設けてもよい。

また、ロール加工性のうち、ポリオルガノシロキサンのブリード状況は、上記のロール練り後のシートを室温で16時間放置したのち、このシートについて、表面の光沢度を目視検査し、ブリードの有無を評価した。

初期物性、老化試験および低温衝撃脆化試験、ならびに耐エンジンオイル性(10W-40のSF級エンジンオイルを用い、 $150^{\circ}\text{C} \times 300$ 時間浸漬)および耐油性(JIS #3オイルを使用し、 $150^{\circ}\text{C} \times 70$ 時間浸漬)は、JISK6301に準拠し、各表に示した条件で評価した。

ゴムホースの耐熱性および耐寒性は、以下の試験方法に従って測定した。

すなわち、ゴムホースの耐熱性は、外径13mm、内径7mmでゴム層の中間にポリエステル繊維の編組補強糸層を有する長さ200mmの試験片(ゴムホース)を用い、 $200^{\circ}\text{C} \times 70$ 時間ギアオープン中で老化させたのち、室温で3時間以上放置してから急激に 90° 折り曲げて亀裂の発生の有

前記編組補強糸層を設ける場合には、編組補強糸としてビニロン、ナイロン、ポリエステル、アラミド繊維、炭素繊維、ワイヤーなどが用いられる。

また、外層の材料としては、本発明のゴム組成物以外の通常のゴム材料を用いてもよく、この場合にはクロロブレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エビクロルヒドリンゴム、エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴムなどの合成ゴムが用いられる。

(実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

なお、実施例中、各種の測定は、次の方法に拠った。

すなわち、ロール加工性のうち、巻きつきまでの所要時間は、6インチロールを用い、表面温度 50°C 、回転数(rpm、前/後)=20/28、ロール間隙2mmの条件で配合ゴムを投入したのち、完全に巻きつくまでの時間とした。

無を調べた。

また、ゴムホースの耐寒性は、前記試験片(ゴムホース)を $-40^{\circ}\text{C} \times 5$ 時間冷却したのち、半径が38mmの円筒に沿って4秒以内に 180° 折り曲げて亀裂の発生の有無を調べた。

ゴムホースの耐熱性、耐寒性の判定において、○は亀裂発生などの異状なし、×は亀裂発生または折れ発生を示す。

参考例1

ケイ素原子に結合した有機基の0.1モル%がビニル基で、残基がメチル基であり、前記平均組成式中のaの値が2.000で、かつ平均重合度が6.000の直鎖状ポリメチルビニルシロキサン100重量部に、表面をポリシロキサンで処理して疎水化した微粉末シリカ35重量部をニーダーで均一になるまで配合してシリコンゴム組成物(I)を得た。

実施例1~3

有機ゴムとしてアクリルゴム(日本合成ゴム製、AR101)、ポリオルガノシロキサンを含

む組成物として参考例1によって調製したシリコーンゴム組成物(イ)を用い、またポリオルガノハイドロジェンシロキサンとして末端がトリメチルシリル基で封鎖され、20個のメチルハイドロジェンシロキサン単位からなる直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン(ロ)を用いた。

第1表に示す割合でアクリルゴム、シリコーンゴム組成物(イ)およびポリメチルハイドロジェンシロキサン(ロ)を、順次、ゴムミキサー

(60~80℃に加熱し、60rpmに設定)内に投入、混練りし、均一状態になった時点で、塩化白金酸1重量%を含むイソプロパノール溶液を加えてさらに混練りし、再び均一状態になったのち、排出した。排出時のゴム組成物の温度は、150~200℃であった。

次に、排出されたゴムを二本ロールに巻きつけて加工性を評価した。また、シート出し後、表面にポリオルガノシロキサンがブリードする状況を観察した。次に、シートを再び二本ロールに巻きつけ、第1表に示す充填剤、加硫剤などを加えて

混練りしたものについて、プレス加硫(100~150kg/cm²、170℃で20分加熱加圧)して物性の評価に供した。結果を併せ第1表に示す。

実施例4

有機ゴムとして、エチレン-プロピレンゴム(日本合成ゴム製、EP43)を用い、第1表に示す配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。

結果を第1表に示す。

実施例5

有機ゴムとして、ニトリルゴム(日本合成ゴム製、N230S)を用い、第1表に示す配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第1表に示す。

実施例6

有機ゴムとして、フッ素ゴム(日本合成ゴム製、アフラス150P)を用い、第1表に示す配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第1表に示す。

実施例7

有機ゴムとして、エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴム(デュボン社製、VAMAC B124)を用い、第1表に示す配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第1表に示す。

実施例8

ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した有機基のうち0.05モル%がビニル基であり、残余がメチル基であり、前記平均組成式中のaの値が2.000であり、かつ平均重合度が4.500の直鎖状ポリメチルビニルシロキサンを用い、第1表に示す配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第1表に示す。

比較例1~6

ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよび/または塩化白金酸のイソプロパノール溶液を配合しないで、それぞれ実施例1~7(実施例3を除く)と同様にしてゴム配合物を作製し、評価した。結果を第1表に示す。

第 1 表

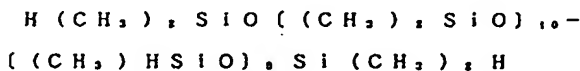
		実施例								比較例					
		1	2	3	4	5*	6	7	8	1	2	3	4**	5	6
配合処方重量部	(A) 成分 (I)														
	シリコーンゴム組成物 (イ)	30	50	30	20	30	20	30	-	30	50	20	30	20	30
	直鎖状ポリメチルビニルシロキサン*	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
	(A) 成分 (II)														
	エチレン-プロピレンゴム (日本合成ゴム製、EP43)	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	フッ素ゴム (日本合成ゴム製、アプラス150P)	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	80	-
	エチレン-アクリルゴム (デュポン製、VAMAC B120)	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	70
	アクリルゴム (日本合成ゴム製、AR101)	70	50	70	-	-	-	-	70	70	50	-	-	-	-
	ニトリルゴム (日本合成ゴム製、N230S)	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	(B) 成分														
	ポリメチルヒドロジェンシロキサン (ロ)	5	5	5	5	5	4	5	5	-	5	-	-	-	-
	(C) 成分														
	塩化白金酸のイソプロパノール 1 重量%溶液	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	0.4	0.4	-	-	-	-	-	0.4
	その他の成分														
評価結果	ステアリン酸	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	-	-
	シリカ (日本シリカ製、ニップシールVN ₂)	30	30	-	30	30	20	30	30	30	30	30	30	20	30
	プロセスオイル (比光興産製、プロセスオイルPW-380)	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	過酸化剤 (化研スリー製、パーカドックス14/40)	2	2	2	3	2	3	-	2	2	2	3	2	3	-
	硫黄	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
	架橋剤 (トリアリルイソシアヌレート)	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	5	-
	カーボンブラック (東海カーボン製、シーストSO)	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加工剤 (デュポン製、ダイアックNo1)	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1
	加工剤 (大内新興化学工業製、ノクセラーD)	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	4
	ロール加工性														
評価結果	巻きつきまでの所要時間 (分)	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	1	0.5	0.5	10	8	12	15	20	10
	ポリオルガノシロキサンのブリード状況 (あり、なし)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	初期物性、耐熱性 (老化試験: 170℃×20分プレス加硫後、175℃×4時間オープン加硫)														
	引張強さ (kgf/cm ²)	120	95	165	155	155	100	165	123	80	60	130	110	70	130
	伸び (%)	350	280	480	390	390	350	400	360	340	250	400	300	320	390
	老化試験 (ギヤオープン、175℃×70時間)														
	引張強さ (kgf/cm ²)	100	80	148	110	110	98	150	105	60	40	95	40	50	105
	伸び (%)	250	220	400	320	320	350	320	100	50	50	250	70	230	280
	低温衝撃脆化試験														
	脆化温度 (℃)	-30	-49	-35	<-60	-43	-50	-45	-32	-20	-40	<-60	-35	-40	-35

* 1) ケイ素原子に結合した有機基のうち、0.05モル分ビニル基で、残基がメチル基であり、平均重合度が4.500の直鎖状ポリメチルビニルシロキサン
 * 2) 加硫条件: 170℃×20分プレス加硫のみ、老化条件: ギヤオープン、125℃×70時間

実施例 9 ~ 10

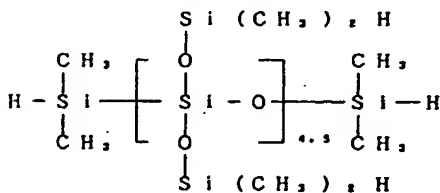
(B) 成分として、次のポリオルガノヒドロジェンシロキサンを用いた以外は、実施例 1 と同様の工程で本発明の架橋可能なゴム組成物を作製した。

実施例 9 ではポリオルガノヒドロジェンシロキサン; 平均式;



配合量; 7.5 重量部

実施例 10 ではポリオルガノヒドロジェンシロキサン; 平均式;



配合量; 4 重量部

このようにして得られた架橋可能なゴム組成物について、実施例 1 と同様の方法でロール加工性、

初期物性、耐熱性 (老化試験: 175℃、70 時間)、および低温衝撃脆化温度の測定を行った。

結果を第 2 表に示す。

実施例 11

(C) 成分として、塩化白金酸オクテン錯体の 1 重量% 溶液 (溶媒: トルエン/イソプロパノールの 1:1 (重量比) 混合溶媒) の 0.4 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして架橋可能なゴム組成物を作製した。この架橋可能なゴム組成物について、実施例 1 と同様にして評価した。

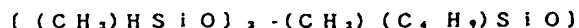
結果を第 2 表に示す。

実施例 12

(B) 成分として次のポリオルガノヒドロジェンシロキサンを 7 重量部用い、(C) 成分として実施例 11 で用いたものと同じ白金化合物を同一量用い、混練り温度を 50 ~ 60℃とした以外は、実施例 1 と同様にして架橋可能なゴム組成物を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

結果を第 2 表に示す。

(B) 成分;



比較例 7

ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した有機基の全てがメチル基であり、前記平均組成式中の a の値が 2.000 であり、かつ平均重合度が 6.000 の直鎖状ポリメチルシロキサンを使用した以外は、実施例 1 と同様にしてゴム配合物を作製し評価した。結果を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表

	実施例				比較例 7
	9	10	11	12	
ロール加工性 巻きつきまでの所要時間 (分)	0.4	0.5	0.5	0.5	25
ポリオルガノシロキサンのブリード状況	なし	なし	なし	なし	あり
初期物性 引張強さ (kg f / cm ²)	110	120	120	110	80
伸び (%)	360	360	350	340	290
老化試験 引張強さ (kg f / cm ²)	98	100	105	92	50
伸び (%)	300	310	300	280	150
低温衝撃脆化試験 脆化温度 (℃)	-30	-30	-30	-28	-20

実施例 13 ~ 14、比較例 8 ~ 9

ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した有機基のビニル基含量、および平均重合度を変量した直鎖状ポリメチルビニルシロキサンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして架橋可能なゴム組成物および架橋可能なゴム配合物を作製し評価した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	実施例 13	実施例 14	比較例 8	比較例 9
ポリオルガノシロキサン 有機基のビニル基含量 (モル%)	1.0	4.0	15	1.0
平均重合度	6.000	5.000	6.000	400
ロール加工性 巻きつきまでの所要時間 (分)	0.3	0.2	0.5	1.0
ポリオルガノシロキサンのブリード状況	なし	なし	なし	なし
初期物性 引張強さ (kg f / cm ²)	118	125	75	80
伸び (%)	340	330	230	250
老化試験 引張強さ (kg f / cm ²)	105	109	65	48
伸び (%)	300	290	280	200
低温衝撃脆化試験 脆化温度 (℃)	-33	-36	-27	-28

実施例 15 ~ 16

第 4 表に示す配合により、実施例 1 と同様の工程で本発明の架橋可能なゴム組成物を作製し、評価した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	実施例	
	15	16
(配合処方 (重量部))		
(A) 成分 (I)		
直鎖状ポリメチルビニルシロキサン**	30	30
(A) 成分 (II)		
アクリルゴム (日本合成ゴム製、AR101)	70	-
アクリルゴム**	-	70
(B) 成分		
直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン	8	2
(C) 成分		
塩化白金酸のイソプロパノール 1 重量%溶液	0.4	0.2
その他の成分		
ステアリン酸	1	1
酸化亜鉛	5	-
カーボンブラック (東海カーボン製、シート 3)	50	40
加硫剤 (鶴見化学工業製、粉末硫黄)	0.5	-
加硫剤 (大内新興化学製、バルノック AB)	-	1.5
加硫促進剤 (大内新興化学製、ノクセラ-TT)	2	-
ロール加工性 巻きつきまでの所要時間 (分)	0.4	0.5
ポリオルガノシロキサンのブリードの有無	なし	なし
初期物性 (加硫条件、170℃×20分プレス 加硫後、175℃×4時間オープン加硫)		
引張強さ (kg f / cm ²)	170	165
伸び (%)	350	290
老化試験 (ギヤオープン 175℃×70時間)		
引張強さ (kg f / cm ²)	175	155
伸び (%)	290	250
低温衝撃脆化試験 脆化温度 (℃)	-28	-26

* 1) 第1表に同じ。

* 2) エチルアクリレート／アリルグリシジルエーテル = 98 / 2 (モル比) からなる共重量体、分子量50万

比較例10

(B) 成分が55重量部である以外は、実施例1と同様にしてゴム配合物を作製し、評価した。結果を第5表に示す。

比較例11

(A) 成分の(I)と(II)の重量比が(I) / (II) = 80 / 20である以外は、実施例1と同様にしてゴム配合物を作製し、評価した。

結果を第5表に示す。

(以下余白)

第5表

	比較例10	比較例11
<u>ロール加工性</u> 巻きつきまでの所要時間(分)	0.8	1.5
ポリオルガノシロキサン のブリード状況	なし	なし
<u>初期物性</u> 引張強さ(kgf/cm ²)	65	48
伸び(%)	280	200
<u>老化試験</u> 引張強さ(kgf/cm ²)	39	35
伸び(%)	185	150
<u>低温衝撃脆化試験</u> 脆化温度(℃)	-32	-30

参考例2

第6表に示す重合処方に従って、内容積6ℓのオートクレーブを用い、反応温度5℃で単量体の転化率が90%に達するまで仕込み化合物を反応させた。

反応終了後、ジメチルチオカルバミン酸ナトリウム0.5重量部を加え重合を停止させた。

次に、反応溶液に安定剤としてアルキル化ジフ

ェニルアミン1重量部を加え、水蒸気蒸溜により未反応単量体を除去したのち、硫酸アルミニウムを加えて生成した共重合体を凝固させた。この凝固した共重合体を水洗したのち、真空乾燥機を用いて乾燥した。

第6表

仕込み化合物	重量部
単量体組成 エチルアクリレート	98
アリルメタアクリレート	2
水	250
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	5
第三級ドデシルメルカプタン	0.1~0.5
リン酸第一鉄	0.3
硫酸第一鉄	0.005
パラメントンハイドロパーオキシサイド	0.02

参考例3~5

単量体組成を、第7表のように変える以外は、参考例2と同様の方法で共重合体を得た。

第7表

単量体	重量部
参考例3 エチルアクリレート	98
ジシクロペンテンリアクリレート	2
参考例4 エチルアクリレート	97
アリルグリシジルエーテル	2
ビニルアクリレート	1
参考例5 エチルアクリレート	98
ビニルアクリレート	2

実施例17~19

アクリルゴム(Ⅱ-a)として日本合成ゴム御製、AR101(ノルボルネン系共重合アクリルゴム)を使用し、アクリルゴム(Ⅱ-b)として参考例2によって得られた共重合体を使用し、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第8表に示す。

実施例20~21

アクリルゴム (Ⅱ-a) として、日本ゼオン製、Nipol AR51 (エポキシ基含有アクリルゴム)、またはNOK製、ノックタイト PA401 (塩素原子含有アクリルゴム) を使用し、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。

結果を第8表に示す。

実施例22~25

アクリルゴム (Ⅱ-b) として、参考例3~5および日本合成ゴム製、JSR AR102 (ジシクロペンタジエン系共重合アクリルゴム) を使用し、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。

結果を第8表に示す。

実施例26~27

実施例20のアクリルゴム (Ⅱ-a)、(Ⅱ-b) の配合比率を変えた以外は、実施例20と同様にして架橋可能なゴム組成物を作製し、評価した。結果を第8表に示す。

実施例28~29

比較例14

比較例14は、ポリオルガノシロキサン/アクリルゴムの重量比を上げ、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。結果を第8表に示す。

この場合には、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが過度に反応し、配合物は粉末化した。

(以下余白)

充填剤としてカーボンブラックを用い、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。

結果を第8表に示す。

実施例30~31

アクリルゴムとして、(Ⅱ) 成分である日本合成ゴム製、JSR AR102、または日本ゼオン製、Nipol AR51のみを使用し、第8表に示す配合で実施例1と同様の工程で架橋可能なゴム組成物を作製し評価した。

結果を第8表に示す。

比較例12~13

有機ゴム (Ⅱ) として、日本合成ゴム製、JSR AR102、またはNOK製、ノックタイト PA401を使用し、ポリメチルハイドロジェンシロキサンおよび塩化白金酸を添加せずに、第8表の配合に従ってゴム配合物を作製し、評価した。結果を第8表に示す。

いずれもポリオルガノシロキサンのブリードが起こり、衝撃脆化温度が高い。

第 8 表

		実 施 例									
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	
配 合 処 方 重 量 部	(A) 成分 (I)										
	シリコンゴム組成物 (イ) (参考例1)	30	20	40	30	30	30	30	30	30	
	(A) 成分 (II-a)										
	JSR AR101 (日本合成ゴム製)	60	70	50	-	-	-	-	-	-	
	Nipol AR51 (日本ゼオン製)	-	-	-	60	-	60	60	60	60	
	ノックサイト PA401 (NOK製)	-	-	-	-	60	-	-	-	-	
	(A) 成分 (II-b)										
	参考例2共重合体	10	10	10	10	10	-	-	-	-	
	参考例3共重合体	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
	参考例4共重合体	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
	参考例5共重合体	-	-	-	-	-	-	-	10	-	
	JSR AR102 (日本合成ゴム製)	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
	(B) 成分										
	ポリメチルヒドロジェンシロキサン (ロ)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	(C) 成分										
	塩化白金酸のイソプロパノール1重量%溶液	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	その他の成分										
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	シリカ (日本シリカ製、ニップシールP)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	シランカップリング剤 (東芝シリコン製、TSL 8370)	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
	シランカップリング剤 (東芝シリコン製、TSL 8350)	-	-	-	1	1	1	1	1	1	
	過酸化物 (化策スーリー製、パーカドックス14/40)	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
	架橋助剤 (大内新興化学工業製、バルノックPM)	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
	カーボンブラック (東海カーボン製、シート3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	加硫剤 (大内新興化学工業製、バルノックAB)	-	-	-	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ステアリン酸カリウム	-	-	-	-	1	-	-	-	-	
	ステアリン酸ナトリウム	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	
	硫黄	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	
評 価 結 果	ロール加工性										
	ポリオルガノシロキサンのブリード状況 (あり、なし)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	初期物性の加硫条件、170℃×20分プレス加硫後、175℃×4時間オープン加硫										
	引張強さ (kgf/cm ²)	100	120	85	109	100	112	125	110	100	
	伸び (%)	280	300	300	338	300	350	320	340	300	
	硬さ (JIS A)	68	71	70	69	66	71	70	70	68	
	老化試験 (ギヤオープン、175℃×70時間)										
	引張強さ変化率 (%)	-10	-12	-8	-5	+3	-2	-3	-5	-11	
	伸び変化率 (%)	-13	-15	-10	-10	-10	-8	-10	-12	-12	
	硬さの変化	+5	+6	+3	+3	+4	+3	+2	+3	+5	
低温衝撃試験											
脆化温度 (℃)	-52	-38	<-60	-58	-45	-58	<-60	-60	-50		

第 8 表 (続き)

		実 施 例						比 較 例		
		26	27	28	29	30	31	12	13	14
配 合 処 方 重 量 部	(A) 成分 (I)									
	シリコンゴム組成物 (イ) (参考例1)	30	30	30	30	30	30	30	30	80
	(A) 成分 (II-a)									
	JSR AR101 (日本合成ゴム製)	-	-	60	-	-	-	-	-	-
	Nipol AR51 (日本ゼオン製)	65	40	-	60	-	70	-	-	-
	ノックサイト PA401 (NOK製)	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	(A) 成分 (II-b)									
	参考例2共重合体	5	30	10	-	-	-	-	-	5
	参考例3共重合体	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	参考例4共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	参考例5共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	JSR AR102 (日本合成ゴム製)	-	-	-	-	70	-	70	-	15
	(B) 成分									
	ポリメチルヒドロジェンシロキサン (ロ)	2	2	2	2	2	2	-	-	2
	(C) 成分									
	塩化白金酸のイソプロパノール1重量%溶液	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	0.4
	その他の成分									
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	シリカ (日本シリカ製、ニップシールLP)	30	30	-	-	30	30	30	30	30
	シランカップリング剤 (東芝シリコン製、TSL 8370)	1	-	-	-	1	-	1	-	-
	シランカップリング剤 (東芝シリコン製、TSL 8350)	-	1	-	-	-	1	-	1	-
	過酸化物 (化策スーリー製、パーカドックス14/40)	-	-	1	-	1	-	1	-	-
	架橋助剤 (大内新興化学工業製、バルノックPM)	-	-	1	-	1	-	1	-	-
	カーボンブラック (東海カーボン製、シート3)	-	-	30	30	-	-	-	-	-
	加硫剤 (大内新興化学工業製、バルノックAB)	1.5	1.5	-	1.5	-	1.5	-	1.5	-
	ステアリン酸カリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ステアリン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硫黄	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評 価 結 果	ロール加工性									
	ポリオルガノシロキサンのブリード状況 (あり、なし)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	粉末化
	初期物性の加硫条件、170℃×20分プレス加硫後、175℃×4時間オープン加硫									
	引張強さ (kgf/cm ²)	104	110	120	135	95	105	80	60	まとま
	伸び (%)	340	300	300	320	300	320	310	400	らず
	硬さ (JIS A)	68	70	70	71	69	71	70	55	
	老化試験 (ギヤオープン、175℃×70時間)									
	引張強さ変化率 (%)	-6	-5	-8	-2	-12	-12	-13	-14	
	伸び変化率 (%)	-11	-9	-10	-5	-10	-9	-15	-20	
	硬さの変化	+3	+4	+5	+2	+5	+4	+6	+6	
評 価 結 果	低温衝撃試験									
	脆化温度 (℃)	-55	-60	-50	-52	-30	-29	-18	-15	

実施例32、比較例15～16

アクリルゴム（日本合成ゴム製、JSR AR 101）60重量部、参考例1で得られたシリコンゴム組成物（イ）40重量部および実施例1で使用された直鎖状ポリメチルヒドロジェンシロキサン（ロ）5重量部を、順次、ゴムミキサー（60～80℃、60rpm）内に投入、混練りし、均一状態になった時点で、塩化白金酸（1重量%イソプロパノール溶液）0.4重量部を加えてさらに混練りし、ステアリン酸1重量部、老化防止剤（大内新興化学工業製、ノクラックCD）1重量部、シリカ（日本シリカ製、ニブシールVN3）30重量部を加え、再び均一状態になったのち、排出した。

この配合ゴム組成物を、二本ロールに巻きつけ有機過酸化物（化策スーリー製、パーカドックス14/40）1重量部および架橋助剤（大内新興化学工業製、バルノックPM）1重量部を添加することにより、架橋可能なゴム組成物を作製した。

第9表から明らかなように、各サンプルともにエンジンオイル浸漬後の物性、硬さ変化はほとんどなく、エンジンオイルの添加剤によるゴムの劣化は問題ないが、耐熱性、特にオイルシール材として重要な硬さの変化をみると、本発明のゴム組成物は、比較例15～16に較べて非常に優れていることが分かる。さらに、耐寒性についても、実施例32では比較例15～16より非常に優れており、本発明のゴム組成物が耐熱性、耐寒性に優れたオイルシール材を提供できることが分かる。

（以下余白）

この架橋可能なゴム組成物について、プレス加硫（100～150kg/cm²、170℃で10分加熱、175℃で4時間2次加硫）して厚さ2mmのシートを作製し、液体窒素中で凍結後破壊し、破断面上のシリコン粒子を電子顕微鏡で観察し、分散粒子径の長径より平均粒子径を算出したところ、0.5μmであった（実施例32）。

比較例として、市販の耐寒タイプのエポキシ基含有アクリルゴム（日本ゼオン製、Nipol AR42、比較例15）、および市販の標準タイプのエポキシ基含有アクリルゴム（日本ゼオン製、Nipol AR51、比較例16）を用い、このアクリルゴムそれぞれ100重量部に対してステアリン酸1重量部、HAFカーボンブラック50重量部、加硫剤（大内新興化学工業製、バルノックAB）1.5重量部、ノクラックCD1重量部を加えてゴム配合物を作製し、プレス加硫条件において170℃での加硫時間を20分とする以外は、実施例32と同様に加硫し、評価した。結果を第9表に示す。

第 9 表

	実施例32	比較例15 (耐寒タイプ)	比較例16 (標準タイプ)
初期物性			
引張強さ (kgf/cm ²)	100	126	165
伸び (%)	300	260	300
硬さ (JIS A)	70	68	76
老化試験 (ギアオープン、200℃×70時間)			
引張強さ変化率 (%)	-21	-32	-48
伸び変化率 (%)	-28	-59	-11
硬さ変化	+6	+20	+15
低温衝撃脆化試験			
脆化温度 (℃)	-43	-27	-12
耐エンジンオイル性			
引張強さ変化率 (%)	-10	+3	±0
伸び変化率 (%)	-5	-15	-5
硬さ変化	-4	-2	+1
体積変化率 (%)	+9.8	+6.4	+4.9

実施例33～34、比較例17～20

ゴムホース用の素材として、実施例32に使用した架橋可能なゴム組成物を用意した。以下、このゴム組成物を本発明のゴム組成物という。

比較例として、市販の耐寒タイプのエポキシ基含有アクリルゴム (日本ゼオン製、Nipol AR42)、および市販の標準タイプのエポキシ基含有アクリルゴム (日本ゼオン製、Nipol AR51) を用い、これらのアクリルゴムそれぞれ100重量部に対してステアリン酸1重量部、FEFカーボンブラック50重量部、バルノックAB1、5重量部、ノクラックCD1重量部を加えてゴム配合物を作製した。比較例として供されるこれらのゴム配合物を、以下それぞれ「耐寒タイプアクリルゴム配合物」、「標準タイプアクリルゴム配合物」という。

また、これらのアクリルゴム組成物を、170℃でのプレス加硫時間を20分とする以外は、実施例32と同様に加硫し、評価した。

結果を第10表に示す。

第 10 表

	本発明の ゴム組成物 (実施例)	耐寒タイプ アクリル ゴム配合物 (比較例)	標準タイプ アクリル ゴム配合物 (比較例)
初期物性			
引張強さ (kgf/cm ²)	100	110	150
伸び (%)	300	260	300
硬さ (JIS A)	70	66	74
老化試験 (ギアオープン、200℃×70時間)			
引張強さ変化率 (%)	-21	-30	-48
伸び変化率 (%)	-28	-57	-10
硬さ変化	+6	+18	+13
低温衝撃脆化試験			
脆化温度 (℃)	-43	-25	-12
耐油性 (JIS #3オイル、150℃×70時間浸漬)			
体積変化率 (%)	+21	+21	+14

第10表から明らかなように、各サンプル間において耐油性に差はほとんどないが、耐熱性、特にゴムホースとして重要な硬さの変化をみると、本発明のゴム組成物は、比較例のアクリルゴム配合物に較べて非常に優れていることが分かる。

さらに、耐寒性についても、本発明のゴム組成物では比較例のアクリルゴム配合物より非常に優れており、本発明のゴム組成物が耐熱性、耐寒性

に優れたゴムホースを提供できることが分かる。

以上のゴム組成物およびゴム配合物を用い、実施例33はゴム管の内層、外層ともに本発明のゴム組成物を、実施例34は内層に本発明のゴム組成物、外層にはデュボン社製、VAMAC（エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴム）を、比較例17は内層および外層に耐寒タイプアクリルゴム配合物を、比較例18は内層に耐寒タイプアクリルゴム配合物、外層に前記VAMACを、比較例19は内層および外層に標準タイプアクリルゴム配合物を、比較例20は内層に標準タイプアクリルゴム配合物、外層にVAMACを、それぞれ用いてゴムホースを作製し、その耐熱性、耐寒性を評価した。結果を第11表に示す。

第11表

	実施例		比較例			
	33	34	17	18	19	20
耐熱性	○	○	×	×	○	○
耐寒性	○	○	○	○	×	×

実施例35～36

有機ゴムとしてエピクロルヒドリンゴム（大阪曹達製、エピクロマーH、エピクロマーCG）を用い、第12表に示した配合で、実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し、評価した。結果を第12表に示す。

実施例37

有機ゴムとしてクロロスルホン化ポリエチレン（電気化学工業製、デン化CSM350）を用い、第12表に示した配合で実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し、評価した。結果を第12表に示す。

実施例38

有機ゴムとしてニトリル系ゴム（日本ゼオン製、ゼットボール2010）を用い、第12表に示した配合で、実施例1と同様の工程により架橋可能なゴム組成物を作製し、評価した。

結果を第12表に示す。

第12表

		実施例			
		35	36	37	38
配合 処 方 重 量 部	(A)成分(I)				
	シリコーンゴム組成物(I) (参考例1)	30	30	30	30
	(A)成分(II-a)				
	エピクロマーH (大阪曹達製)	70	60	-	-
	デン化CSM (電気化学工業製)	-	-	70	-
	ゼットボール 2010 (日本ゼオン製)	-	-	-	70
	(A)成分(II-b)				
	エピクロマーCG (大阪曹達製)	-	10	-	-
	(B)成分				
	ポリメチルヒドロジェンシロキサン(ロ)	2	2	2	2
	(C)成分				
	塩化白金酸のイソプロパノール1重量%溶液	0.4	0.4	0.4	0.4
	その他の成分				
評 価 結 果	ステアリン酸	1	1	1	1
	シリカ (日本シリカ製、ニップシールLP)	30	30	30	30
	シランカップリング剤 (東芝シリコーン製、TSL 8370)	-	-	1	1
	シランカップリング剤 (東芝シリコーン製、TSL 8350)	1	1	-	-
	過酸化物質 (化薬ヌーリー製、パーカドックス14/40)	-	-	2	2
	架橋助剤 (大内新興化学工業製、バルノックPM)	-	-	1	1
	加硫剤 (三協化成製、ジスネットF)	0.9	0.9	-	-
	加硫促進剤 (大内新興化学工業製、ノクセラード)	0.3	0.3	-	-
	酸化マグネシウム	3	3	3	-
	ロール加工性				
	ポリオルガノシロキサンのブリード状況 (あり、なし)	なし	なし	なし	なし
	初期物性 (加硫条件、170℃×20分プレス加硫)				
	引張強さ (kgf/cm ²)	85	102	100	105
	伸び (%)	150	200	380	400
評 価 結 果	硬さ (JIS A)	78	78	77	78
	老化試験 (ギヤオープン、150℃×70時間)				
	引張強さ変化率 (%)	-12	-12	0	+20
	伸び変化率 (%)	-32	-25	-40	-15
	硬さの変化	+3	+3	+8	+2
	低温衝撃脆化試験				
	脆化温度 (℃)	-40	-45	-48	-58

(発明の効果)

本発明のゴム組成物は、未加硫状態において従来のものに比較してロール加工性が極めて優れており、ポリオルガノシロキサンのブリード現象がなく、成形加工性が容易であり、また加硫物についても機械的強度をはじめ、耐熱性、耐寒性、耐油性に優れた特徴を有している。

本発明の架橋可能なゴム組成物は、各種ベルト、ホース、ガスケット、ブーツ、防振ゴム、チューブなどの分野に広く応用することができ、特にオイルシール、ゴムホースの用途に有用である。

このように、本発明のゴム組成物および架橋可能なゴム組成物は、工業的価値が極めて大きい。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
同 東芝シリコン株式会社
代理人 弁理士 白 井 重 隆

第1頁の続き

⑨Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号
C 08 L 83/07 L R Q 6609-4J

優先権主張 ⑫昭62(1987)7月17日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-177323

⑫発明者	梅田 逸 樹	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑬発明者	高 嶋 正 昭	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑭発明者	座 間 義 明	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑮発明者	舟 橋 裕 一	群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
⑯発明者	渡 辺 純 一 郎	群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
⑰発明者	竹 田 潔	群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
⑱発明者	松 本 誠	群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内